

09/284222  
ST/JP98 03578

8

11.08.98

日本国特許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 25 SEP 1998  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1997年12月26日

出願番号  
Application Number:

平成 9年特許願第361060号

出願人  
Applicant(s):

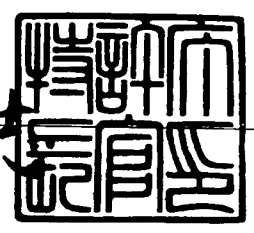
ソニー株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 9月11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

佐山 建志



出証番号 出証特平10-3071858

【書類名】 特許願

【整理番号】 9706070801

【提出日】 平成 9年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 辻本 尚

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会  
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 山平 隆幸

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地の1 株式会  
社ソニー・エナジー・テック内

【氏名】 山本 佳克

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代表者】 出井 伸之

【代理人】

【識別番号】 100067736

【弁理士】

---

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊賀 誠司

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成 9年特許願第216468号

【出願日】 平成 9年 8月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019530

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707387

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解液二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極の粉体用結着剤として、  
ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、  
スチレンーブタジエン系ラテックスと  
の2種類の樹脂の配合体を用いること  
を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種は1倍以上99倍以下であること

を特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 負極総重量に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下であること

を特徴とする、請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 前記粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含有すること

を特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項5】 負極総重量に対する前記セルロース誘導体の比率は0.1重量%以上5重量%以下であること

を特徴とする請求項4に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高容量で、且つ自己放電率の低い非水電解液二次電池に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、ビデオカメラ等のポータブル機器の普及に伴い、使い捨ての一次電池に替わって繰り返し使用可能な二次電池に対する需要が高まってきている。現在使用されている二次電池の殆どは、アルカリ電解液を用いたニッケルカドミウム電池である。しかし、この電池の電圧は約1.2Vであるため、電池のエネルギー密度を更に向上させることは困難であった。また、常温での自己放電率が1ヶ月で20%以上と高いという欠点があった。

## 【0003】

そこで、電解液に非水溶媒を使用し、また、負極にリチウム等の軽金属を使用することによって電圧が3V以上と高いため、高エネルギー密度を有し、しかも自己放電率の低い非水電解液二次電池が検討されてきた。しかしながら、このような二次電池では、負極に用いる金属リチウム等が充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長して正極と接触し、この結果、電池内部において短絡が生じ寿命が短いという欠点のため実用化が困難であった。

## 【0004】

このため、リチウム等を他の金属と合金化し、この合金を負極に使用するようにした非水電解液二次電池が検討された。しかしこの場合も、合金が充放電を繰り返すことで微細粒子となり、やはり寿命が短くなるという欠点があった。

## 【0005】

また、上述した欠点を改善するために、例えば特開昭62-90863号公報に開示されているように、コークス等の炭水質材料を負極活物質として使用する非水電解液二次電池が提供されている。この二次電池は負極における上述したような欠点がないためサイクル寿命特性に優れている。また、正極活物質として本発明者等が特開昭63-135099号公報で提案したように $Li_xMO_2$  (Mは1種類または1種類よりも多い遷移金属を表し、また、xは0.05以上1.10以下である)を用いると、電池寿命が向上し、エネルギー密度の高い非水電解液二次電池を形成できることが示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述したような負極活物質に炭素材料を用いた構成の非水電解液二次電池においても、充電状態で外部短絡が生じると、高エネルギー密度であるゆえに急激に温度上昇が生じ、周囲の電気部品に好ましくないことがあった。

【0007】

さらに、負極活物質として炭素質材料を用いた非水電解液二次電池は、金属リチウム等を用いた電池に比べ、サイクル寿命、安全性に優れるものの、重負荷でのサイクル特性の向上が望まれている。

【0008】

そこで、本発明は、不意な外部短絡においても、過度な温度上昇が生じることのない非水電解液電池を提供しようとするものである。さらに、本発明は、重負荷でもサイクル特性に優れる非水電解液二次電池を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、炭素質材料、集電体、結着剤の3点から構成される電極において、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いることにより、外部短絡時の温度上昇を抑制することができるを見いだした。

【0010】

すなわち、本発明に係る非水電解液二次電池は、負極の粉体用結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いることを特徴とする。

【0011】

前記ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマ内の何れか一種は1倍以上99倍以下が好ましい。

【0012】

また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下が好ましい。

【0013】

本発明に係る非水電解液二次電池は、このように結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレーンブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いることにより、電池容量を確保すると共に外部短絡時の電池の温度上昇を抑制することができる。

【0014】

さらに、前記粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含むことが好ましい。負極総重量に対する前記セルロース誘導体の比率は0.1重量%以上5重量%以下であることが好ましい。

【0015】

本発明に係る非水電解液二次電池は、結着剤に増粘剤としてセルロース誘導体を含むことにより、外部短絡時の電池の温度上昇を抑制するとともに、重負荷でのサイクル特性を向上させることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について説明する。

【0017】

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極、正極、及び非水電解液から構成される。

【0018】

上記負極は、負極活物質、結着剤、集電体の3点から構成されるものである。

【0019】

この負極活物質として用いる炭素質材料は特に限定はしないが、石油ピッチ、  
バインダーピッチ、高分子樹脂、グリーンコークス等の樹脂分を含んだものが適している。また、完全に炭素化した黒鉛、熱分解炭素類、コークス類（石炭コークス、ピッチコークス、石油コークス等）、カーボンブラック（アセチレンブラ

ック等)、ガラス状炭素、有機高分子材料焼成体(有機高分子材料を不活性ガス気流中、或いは真空中で500℃以上の適当な温度で焼成したもの)、炭素繊維等と前記樹脂分を含んだピッチ類や、焼結成の高い樹脂、例えばフラン樹脂、ジビニルベンゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン等を使用し、混合体を作成した後、焼成したものを使用することができる。

【0020】

本発明は、上記負極の結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いることを特徴とする。

【0021】

このように結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いることにより、電池容量を確保すると共に外部短絡時の電池の温度上昇を抑制することができる。これは、スチレンーブタジエン系ラテックスの高い接着性が温度上昇の抑制に寄与し、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマと混合することで容量が確保される。

【0022】

前記ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマ内の何れか一種は1倍以上99倍以下が好ましい。ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマのみでは、短絡時の温度上昇を抑制することができない。一方、スチレンーブタジエン系ラテックスのみでは、電池容量が小さくなる。

【0023】

また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下が好ましい。結着剤の含有量がこの範囲を外れると、電池容量が小さくなる。

【0024】

さらに、前記粉体用結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含むことが好ましい。



## 【0025】

セルロース誘導体としては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等が使用できる。

## 【0026】

このように、結着剤に増粘剤としてセルロース誘導体を含有させることにより、外部短絡時の電池の温度上昇を抑制するとともに、重負荷でのサイクル特性を向上させることができる。これは、セルロース誘導体の高い保液性が寄与するものと思われる。

## 【0027】

前記セルロース誘導体の負極総重量に対する比率は0.1重量%以上5重量%以下であることが好ましい。セルロース誘導体の含有量が0.1重量%より少ない場合には、重負荷でのサイクル特性を向上させる効果が小さい。一方、セルロース誘導体の含有量が5重量%より多いと、その分活物質量が減少するため好ましくない。

## 【0028】

一方、正極には、リチウム複合酸化物 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （但しMは一種類以上の遷移金属、好ましくはCo、Ni、Feの中の一つをあらわし、また、 $x$ は $0.05 \leq x \leq 1.10$ の範囲にある。）を含んだ活物質が使用される。かかる活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 < y < 1$ ）で表されるリチウム複合酸化物が挙げられる。また、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いることも可能である。

## 【0029】

前記リチウム複合酸化物は、例えばリチウム、コバルト、ニッケル等の炭酸塩を組成に応じて混合し、酸素存在雰囲気下、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られる。尚、出発原料は炭酸塩に限定することなく、水酸化物、酸化物からも同様に合成が可能である。

## 【0030】

電解液は有機溶剤に電解質を溶解したものであれば従来から知られているものが何れも使用できる。従って有機溶剤としては例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン等のエステル類や、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ピラン及びその誘導体、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等のエーテル類や、3-メチルー2-オキサゾリジノン等の3置換-2-オキサゾリジノン類や、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトル等が挙げられ、これらを単独もしくは2種類以上を混合して使用する。

## 【0031】

また、電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、塩化アルミン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等が使用できる。

## 【0032】

## 【実施例】

以下に、本発明の効果を実証するためのサンプルを作製した。

## 【0033】

サンプル1

まず、正極2を以下のように作製した。

## 【0034】

正極化合物は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとを混合し、900℃の空气中で5時間焼成することにより $\text{LiCoO}_2$ を得、さらにこの $\text{LiCoO}_2$ を粉砕することによって平均粒径 $10\mu\text{m}$ の粉体を得る。つぎに、この $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質とし、 $\text{LiCoO}_2$ を91重量%、導電剤としてグラファイトを6重量%、正極結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量%を混合して正極合剤を作成し、これをN-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。さらに、このスラリーを正極集電体である厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作製した。

【0035】

つぎに負極1を以下のように作製した。

【0036】

負極活物質は出発原料に石油ピッチを用い、これを酸素を含む官能基を10～20%導入（所謂、酸素架橋）した後、不活性ガス中1000℃で焼成して得られたガラス状炭素材料に近い性質の難黒鉛化炭素材料を用いた。この炭素材料を90重量%と負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%の割合で混合して負極合剤を作製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にした。その後、このペーストを負極集電体である厚さ10 $\mu$ mの銅箔の両面に塗布し、乾燥後ローラプレス機で圧縮成型し、その後、帯状の電極を作製した。

【0037】

ついで図1に示すように、上述したようにして作製した負極1及び正極2を厚さ25 $\mu$ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータ3を挟んで順次積層し、これをセンターピン14を中心にして多数回巻回して電極素子を作製した。

【0038】

このようにして作製した電極素子を電池缶5内に収納し、電極素子の上下両面には絶縁板4を配設する。絶縁テープを張った正極リード13を正極集電体11から導出して電池蓋7に導通する安全弁装置8に、また、負極リード12を負極集電体10から導出して電池缶5に溶接した。

【0039】

この電池缶5の中に、炭酸プロピレンとジエチルカーボネートとの混合液にLiPF<sub>6</sub>を1モル／リットル溶解した電解液を注入した。ついで、封口ガasket 6を介して電池缶5をかしめることにより、安全弁装置8、電池蓋7を固定し、直径18mm、高さ65mm円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0040】

サンプル2

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンに替わってスチレン-ブタジエン系ラ

テックス（以下、SBR系ラテックスと記す。）を用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0041】

サンプル3

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものをを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0042】

サンプル4

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が7.0:3.0のものをを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0043】

サンプル5

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が8.0:2.0のものをを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0044】

サンプル6

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が9.0:1.0のものをを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0045】

サンプル7

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が9.9:0.1のものをを用いたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0046】

サンプル8

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極の結着剤含有量を1%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0047】

サンプル9

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極の結着剤含有量を2%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0048】

サンプル10

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極の結着剤含有量を5%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0049】

サンプル11

負極結着剤としてポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極の結着剤含有量を15%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0050】

サンプル12

負極結着剤としてフッ素ゴム（フッ化ビニリデン系ゴム）とSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のものを、更に負極の結着剤含有量を15%としたこと以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

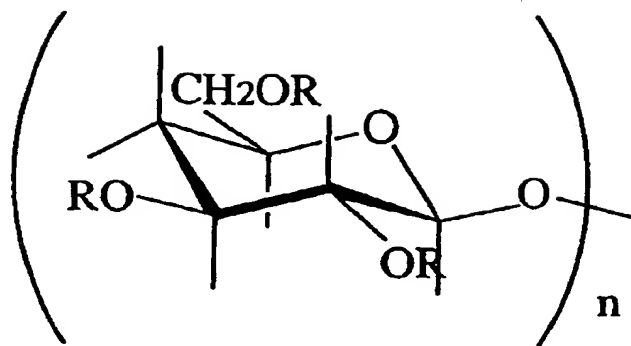
【0051】

サンプル13

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（表中、CMCと記す。）を0.1重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。なお、本サンプルで使用したカルボキシメチルセルロースは、下記の化1にて示されるものである。

【0052】

【化1】



カルボキシメチルセルロース

$n=20\sim5000$

【0053】

サンプル14

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを1.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0054】

サンプル15

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを3.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0055】

サンプル16

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを5.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0056】

サンプル17

負極増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを10重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0057】

サンプル18

負極増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（表中、HECと記す。）を1.0重量%添加した以外はサンプル1と同様にして円筒形非水電解液二次電池を作製した。

【0058】

特性試験

上述のように作製したサンプル1～12の円筒形非水電解液二次電池について、下記の条件で充放電を行い、初期容量と充電状態での外部短絡による温度上昇を測定した。その結果を表1～表3に示す。

【0059】

また、上述のように作製したサンプル1及びサンプル13～サンプル18の円筒形非水電解液二次電池について、下記の条件で充放電を行い、100サイクルまで試験を行った。そして、初期容量と初期容量に対する100サイクル目の容量維持率を測定した。この放電条件は0.5時間放電率に相当し、重負荷放電でのサイクル試験である。その結果を表4及び表5に示す。

【0060】

条 件

充 電：4.2 V max. 1 A定電流

(4.2 Vまで定電流、4.2 V到達後定電圧充電)

放 電：3.0 V cutoff 0.7 A定電流

外部抵抗：20 mΩ

【0061】

【表1】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (℃)
		PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル3	10	5.0	5.0	1349	69
サンプル4	10	7.0	3.0	1350	71
サンプル5	10	8.0	2.0	1352	70
サンプル6	10	9.0	1.0	1351	76
サンプル7	10	9.9	0.1	1351	83
サンプル1	10	10.0	0.0	1353	95
サンプル2	10	0.0	10.0	1206	66

【0062】

【表2】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (℃)
		PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル9	2	5.0	5.0	1244	58
サンプル10	5	5.0	5.0	1327	68
サンプル3	10	5.0	5.0	1349	69
サンプル11	15	5.0	5.0	1311	67
サンプル8	1	5.0	5.0	673	40

【0063】

【表3】

	結着剤 含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	短絡時の最高温度 (℃)
		PVDF 比率	SBR 比率		
サンプル12	10	5.0	5.0	1296	65



【0064】

【表4】

	CMC含有量 (重量%)	結着剤含有量 (重量%)	結着剤配合比 (全体を10とする)		初期容量 (mAh)	容量保持率 (%)
			PVDF比率	SBR比率		
サンプル3	0	10	5	5	1349	83
サンプル13	0.1	10	5	5	1350	85
サンプル14	1	10	5	5	1339	88
サンプル15	3	10	5	5	1321	87
サンプル16	5	10	5	5	1303	88
サンプル17	10	10	5	5	1227	87

【0065】

【表5】

結着剤配合比 (全体を10とする)	初期容量 (mAh)	容量保持率 (%)
PVDF比率	5	5
SBR比率	5	5
結着剤含有量 (重量%)	10	
HEC含有量 (重量%)	1	
サンプル	18	88

【0066】

表1より、負極に対する結着剤の含有量が10重量%のとき、結着剤を構成するポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5:5~9.9:0.1である電池(サンプル3~サンプル7)は、初期容量が1349~1352mAhと大きく、短絡時の最高温度が69~83℃と低く結着剤の構成として好適である。一方、結着剤がポリフッ化ビニリデンのみである電池(サンプル1)は、初期容量が1353mAhと大きい、短絡時の最高温度が95℃と高く不適

である。また、結着剤がSBR系ラテックスのみである電池（サンプル2）は、短絡時の最高温度が66℃と低いが、初期容量が1206mAhと小さく不適である。

## 【0067】

また、表2より、ポリフッ化ビニリデンとSBR系ラテックスの配合比が5.0:5.0のとき、負極に対する結着剤の含有量が2~15重量%である電池（サンプル3、サンプル9~サンプル11）は、初期容量が1244~1349mAhと大きく、短絡時の最高温度が58~69℃と低く結着剤の構成として好適である。一方、結着剤の含有量が1重量%である電池（サンプル8）は、短絡時の最高温度が40℃と低いが、初期容量が673mAhと小さく不適である。

## 【0068】

また、表3より、結着剤として、フッ素ゴムとSBR系ラテックス（配合比5.0:5.0）を用いた電池（サンプル12）も、初期容量が1296mAhと大きく、短絡時の最高温度が65℃と低く結着剤の構成として好適である。

## 【0069】

また、表4より、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースが負極に対して、0.1~5重量%添加された電池（サンプル13~サンプル16）は、初期容量が1303~1350mAhと大きく、カルボキシメチルセルロースが添加されていない電池（サンプル3）に比べ容量維持率が85~88%と大きく重負荷でのサイクル特性が向上している。一方、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースが10重量%添加された電池（サンプル17）は、その分活物質量が減少し初期容量が1227mAhと小さく不適である。

## 【0070】

また、表5より、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロースが1.0重量%添加された電池（サンプル18）は、初期容量も1336mAhと大きく、容量維持率も88%と大きく重負荷でのサイクル特性が向上している。

## 【0071】

上記の結果より、本発明の構成によると容量を維持しながら短絡時の温度の上昇を抑制できることが明らかである。この理由としては、SBR系ラテックスの

高い接着性が温度上昇の抑制に寄与し、また、ポリフッ化ビニリデンと混合することで容量を確保できるためと推測される。

【0072】

さらに、上記結着剤に増粘剤としてカルボキシメチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体を添加することにより、重負荷でのサイクル特性を向上できることが明らかである。この理由としては、セルロース誘導体の高い保液性が寄与したものと推測される。

【0073】

なお、本実施例では、円筒形非水電解液二次電池を作成して、本発明を検証したが、角形の電池、或いは積層型、カード型の電池等、他の形状の電池に用いても同様の結果を得ることができる。

【0074】

なお、フッ素系結着剤としてはその他にテフロン等を用いてもよい。

【0075】

また、バインダーピッチとしては1種類の炭素質材料を用いたが、他の炭素質材料を用いてもよいことは当然である。

【0076】

正極活物質としては、上述したような $\text{LiCoO}_2$ に限定されるものではなく、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (Mは一種類以上の遷移金属) が適しており、他の材料を用いてもよいことは当然である。

【0077】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解液二次電池によると、結着剤にポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種とスチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いてなることから、電池容量を確保すると共に、外部短絡時における電池の温度上昇を抑制することができ、より高品質で安全性の高い非水電解液二次電池の提供が可能となる。

【0078】

さらに、本発明の非水電解液二次電池によると、結着剤に増粘剤としてセルロ

ース誘導体が含有してなることから、電池容量を確保し、外部短絡時における電池の温度上昇を抑制すると共に、重負荷でのサイクル特性の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

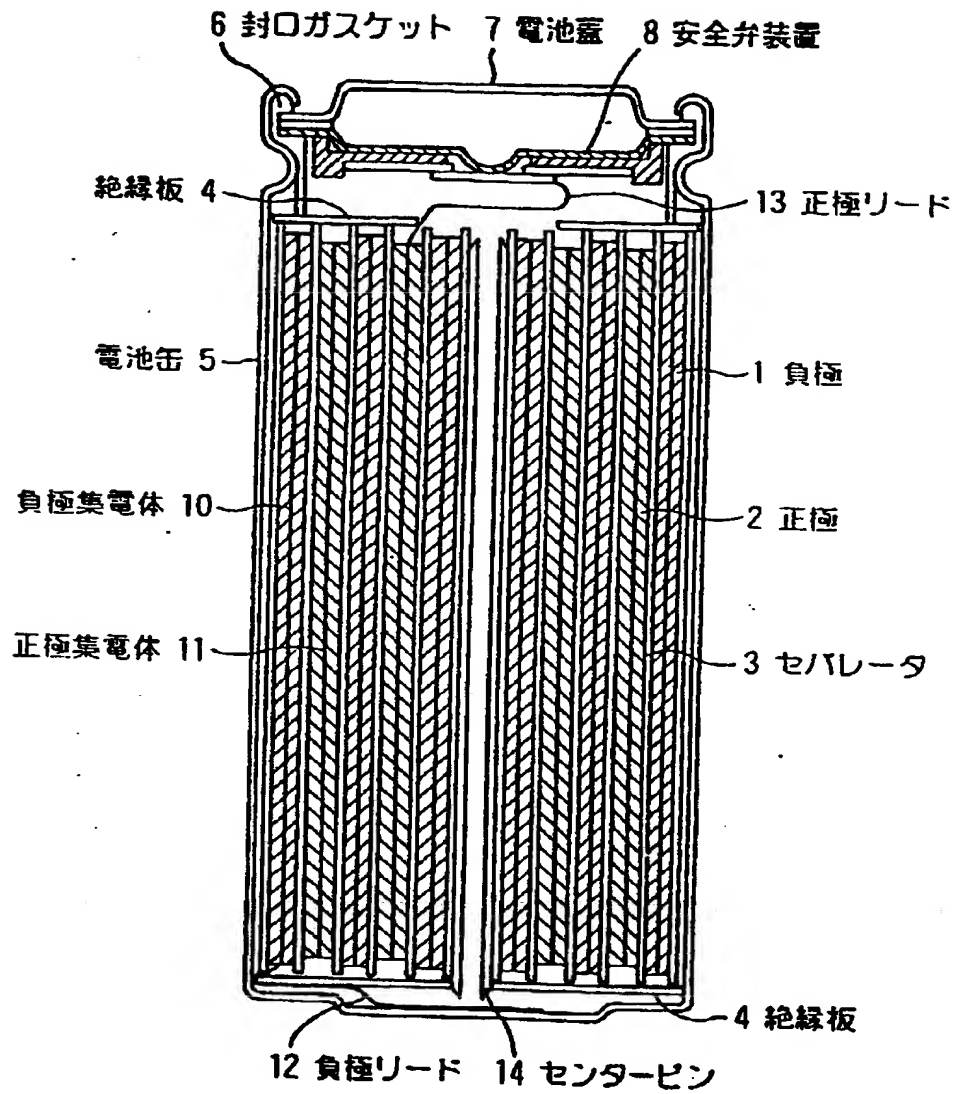
【図1】 本発明による非水電解液二次電池の側面断面図である。

【符号の説明】

1 負極、2 正極、3 セパレータ、4 絶縁板、5 電池缶、6 封口ガスケット、7 電池蓋、8 安全弁装置、10 負極集電体、11 正極集電体、12 負極リード、13 正極リード、14 センターピン

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高容量で、且つ、外部短絡時の温度上昇を抑制した非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 負極の粉体用結着剤として、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの2種類の樹脂の配合体を用いて非水電解液二次電池を形成する。また、前記ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種と、スチレンーブタジエン系ラテックスとの重量配合比率は、スチレンーブタジエン系ラテックスに対して、ポリフッ化ビニリデン及びフッ素系ポリマの内の何れか一種は1倍以上99倍以下とする。また、負極に対する前記粉体用結着剤の比率は2重量%以上15重量%以下とする。さらに、前記結着剤は、増粘剤としてセルロース誘導体を含有していることが好ましい。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100067736

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2-6-4 第11森ビル 小池  
国際特許事務所

【氏名又は名称】 小池 晃

【選任した代理人】

【識別番号】 100086335

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目6番4号 第11森ビル  
小池国際特許事務所

【氏名又は名称】 田村 榮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096677

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門二丁目6番4号 第11森ビル  
小池国際特許事務所

【氏名又は名称】 伊賀 誠司



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社

